УДК 678.07.074

ВЛИЯНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ И ЖЕСТКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Л.М. Труфакина

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: lmt@ipc.tsc.ru

Показано влияние волокнистых и жестких зернистых наполнителей на реологические и поверхностные свойства полимерных композиций на основе поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы. Установлено влияние концентрации исходных растворов полимеров и времени комплексообразования на свойства полимерных комплексов при введении наполнителей различной природы.

Введение

В промышленной переработке полимеров значительное место занимают изделия, полученные из полимерных композиционных материалов (ПКМ), содержащие твердые дисперсные наполнители [1]. Наполненные полимерные композиции представляют собой гетерогенные системы, свойства которых зависят от свойств исходных компонентов. Введение наполнителей в полимеры предполагает изменение механических, реологических и других свойств композиций [2, 3]. Максимальный эффект достигается при хорошей адгезии полимера к наполнителю [4]. Введение наполнителей обычно снижает разрушающее напряжение полимеров при растяжении, но увеличивает при сжатии.

В данной работе рассматривается влияние наполнителей в процессе комплексообразования на реологические (динамическая вязкость, прочность, модуль упругости) и поверхностные свойства (адгезионная прочность) полимерных композиций (ПК) на основе поливинилового спирта (ПВС) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

В качестве жесткого зернистого наполнителя использован кварцевый песок (КП) со средним диаметром частиц 0,1 мм и полимерные волокна полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полипропилена (ПП), диаметр волокон 0,05...0,1 мм и длина 100 мм. Основным достоинством волокнистых композиционных материалов является их прочность и жесткость, известно [2], что они снижают газо- и паропроницаемость. Жесткие зернистые наполнители при наличии прочной адгезионной связи увеличивают модуль упругости композиций, при этом резко уменьшается относительное удлинение при разрыве. Кроме того, они могут вызвать абразивный износ, что в некоторых случаях является положительным явлением, например, для удаления отложений различного вида со стенок оборудования.

Экспериментальная часть

Полимерные композиции получены смешением водных растворов полимеров, концентраций C=4...8 мас. %, которые близки к критическим концентрациям обоих полимеров [5].

Динамическую вязкость растворов полимеров измеряли на реовискозиметре «Реотест-2» устройство «цилиндр-цилиндр». Все измерения проводились при температуре 20 °С, характеристика растворов приведена в табл. 1 (погрешность измерений 0,5...1,0 %).

Таблица 1. *Значения динамической вязкости η и напряжения сдвига τ водных растворов КМЦ и ПВС*

C, мас. %	$\eta_{КМЦ}$, Па·с	$\tau_{КМЦ}$, Па	$\eta_{ПВС}$, Па·с	$\tau_{ПВС}$, Па
4	0,175	28,45	0,14	22,76
5	0,561	91,04	0,21	34,14
6	0,597	96,73	0,31	51,21
7	0,667	108,1	0,42	68,28
8	0,772	125,1	0,56	91,04

Для оценки влияния наполнителей различного происхождения на полимерные композиции проведено измерение динамической вязкости на устройстве «конус-пластина», рис. 1. Концентрация исходных растворов полимеров 5 мас. %.

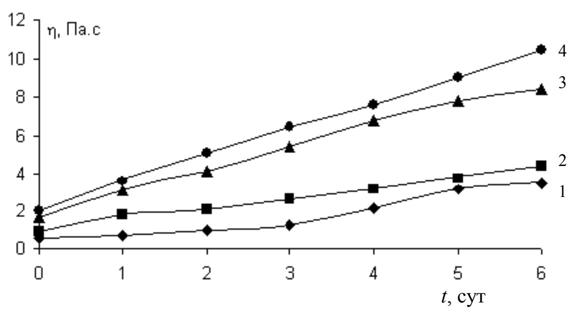


Рис. 1. *Зависимость динамической вязкости полимерных композиций от времени комплексообразования: 1) без наполнителя, с наполнителями; 2) ПП; 3) ПЭТФ; 4) КП*

Модуль упругости (G) является мерой устойчивости материала к деформированию под воздействием внешней нагрузки. Метод пенетрации шарообразного индентора, т. е. измерение глубины его внедрения под нагрузкой в упругие тела, фактически дает значение модуля, как описано в работах [2, 6, 7]. Радиус индентора R=7 мм. Образцы имели форму цилиндра диаметром D=40 мм и высотой H=40 мм. Расчет модуля упругости проводили по формуле:

$$G=3F/16h^{3/2}R^{1/2},$$

где F – сила, действующая на индентор, h – глубина внедрения индентора радиуса R в плоскую поверхность образца.

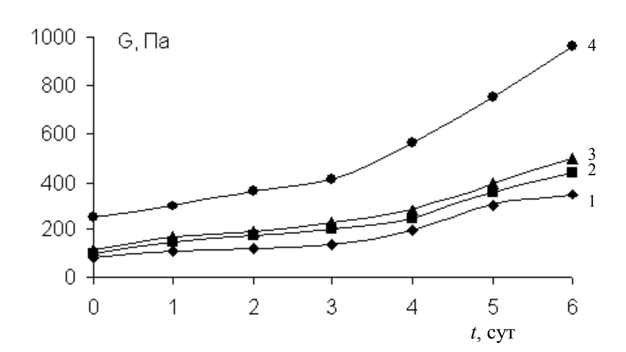


Рис. 2. *Зависимость модуля упругости полимерных композиций от времени комплексообразования, концентрация исходных растворов полимеров 5 %: 1) без наполнителя, с наполнителями; 2) ПП; 3) ПЭТФ; 4) КП*

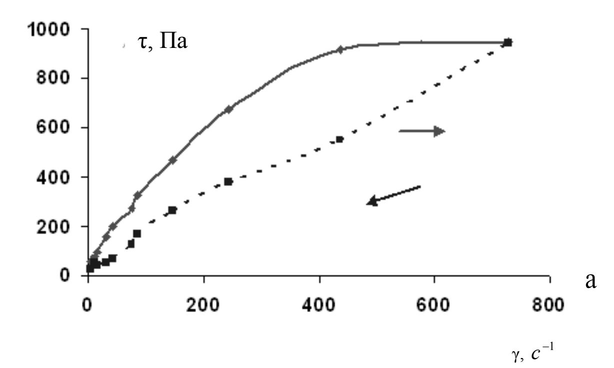
Из рис. 1 и 2 следует, что комплексообразование полимерной смеси и смесей с наполнителями протекает с увеличением динамической вязкости и модуля упругости с течением времени, причем начальная динамическая вязкость наполненных смесей выше, чем не наполненной, (содержание наполнителей составляет 10 мас. % во всех образцах) т. е. введение наполнителей увеличивает первоначальную динамическую вязкость и модуль упругости в полимерных композициях.

Упруговязкостные и прочностные свойства полимерных комплексов определяют характер деформационных процессов и процессов разрушения, протекающих в них. Технологические свойства полимерных комплексов характеризуются их механическими свойствами – способностью к обратимым или остаточным деформациям или способностью сопротивляться деформированию и разрушению под воздействием внешних сил. Оценку прочности полимерных композиций проводили из зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига, т. е. измерением сдвигающего напряжения при увеличении и уменьшении скорости сдвига, получены петли гистерезиса для не наполненной полимерной композиции и наполненной кварцевым песком, что свидетельствует о тиксотропности полученных структур. Результаты исследований приведены на рис. 3. Наполненная песком композиция имеет большую площадь петли гистерезиса, что свидетельствует о более прочной структуре наполненной композиции [8].

При формировании полимерных комплексов в контакт с поверхностью субстрата (твердая поверхность) вступает высоковязкая масса (адгезив). Поэтому важное значение приобретают вязкоупругие характеристики полимерных комплексов и условия их формирования [9, 10]. Значительное внимание уделяется реологическим процессам, происходящим в полимерном теле [11]. Оценку адгезионной прочности проводили по величине работы отрыва металлической пластинки Ст.3 от поверхности полимерного комплекса под воздействием внешней силы, при нормальной силе отрыва $F_{отр}$, когда α=90°

$$W_{отр}=F_{отр}/S,$$

где S – площадь контакта адгезива с субстратом.



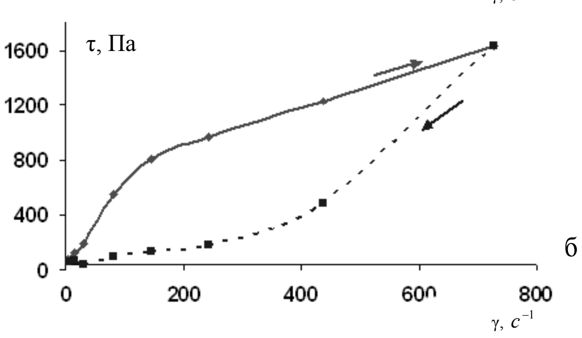


Рис. 3. *Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для: а) не наполненной полимерной композиции и б) наполненной кварцевым песком. Исходная концентрация полимеров 5 мас. %*

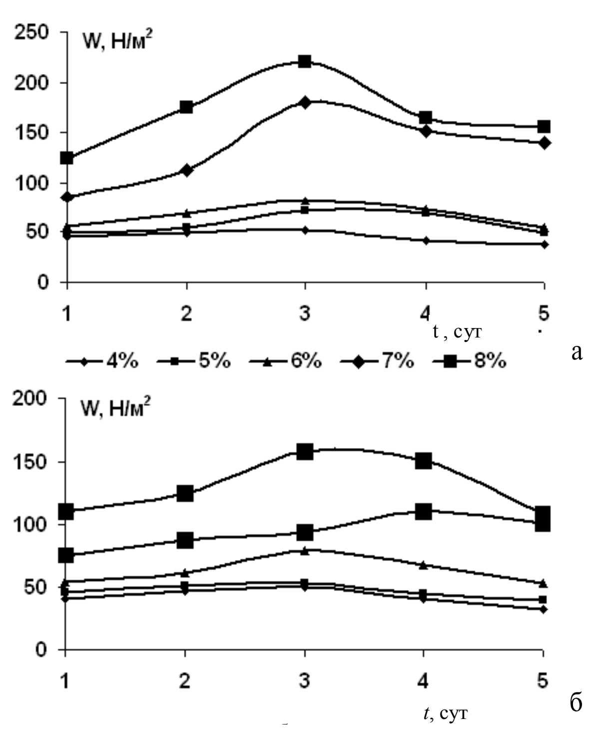


Рис. 4. *Зависимость адгезионной прочности полимерных комплексов от времени комплексообразования: а) без наполнителя и б) наполненных полипропиленовым волокном*

Для выяснения закономерностей формирования поверхности полимерных комплексов с изменяющимися структурно-механическими свойствами, изучено влияние концентрации исходных растворов полимеров и времени комплексообразования. Ход кри-

вых, рис. 4, показывает, что на поверхностные свойства полимерных комплексов оказывает влияние как концентрация исходных растворов полимеров, так и время комплексообразования. Время выхода на плато соответствует завершению формирования поверхности полимерного тела, причем на границе раздела фаз процесс образования комплексов происходит быстрее. Увеличение концентрации исходных растворов до 7...8 мас. % приводит к значительному увеличению динамической вязкости и более быстрому формированию поверхностного слоя за счет образования надмолекулярных структур, препятствующих более прочному контакту с субстратом [11]. На рис. 4, *б*, показано влияние наполнителя в виде полипропиленового волокна на адгезионную прочность, введение наполнителя в полимерный комплекс ведет к ее уменьшению, наиболее значительному для концентраций исходных полимеров 7...8 мас. %.

В табл. 2 приведены изменения начальных значений динамической вязкости, модуля упругости и работы адгезии наполненных полимерных композиций по сравнению с ПК без наполнителя.

Таблица 2. *Начальные значения динамической вязкости, модуля упругости и адгезионной прочности полимерных комплексов*

ПК	η, Па·с	*G*, Па	*W*, Н/м^2
ПК без наполнителя	0,57	80	49
ПК+КП	1,98	250	38
ПК+ПП	0,9	95	46
ПК+ПЭТФ	1,64	115	44

Таким образом, показано, что полимерные композиции на основе поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы, наполненные жестким зернистым наполнителем – кварцевым песком и полимерными волокнами в виде полипропилена и полиэтилентерефталата, обладают большей динамической вязкостью, модулем упругости, прочностью и меньшей адгезионной прочностью по сравнению с не наполненными композициями. Полученные данные свидетельствуют об улучшении технических характеристик наполненных полимерных композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симонов-Емельянов И.Д. Принципы создания и переработки полимерных композиционных материалов // Пластические массы. – 2005. – № 1. – С. 11–15.
2. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978. – 262 с.
3. Кабанов В.А. Влияние природы наполнителей на свойства полимер-полимерных гелей // Успехи химии. – 1991. – Т. 160. – № 3. – С. 595–598.
4. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н., Трофимычева Л.З. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров // Пластические массы. – 1989. – № 1. – С. 19–22.
5. Труфакина Л.М., Кудешова Е.Г. Реологические свойства смесей полуразбавленных и концентрированных растворов поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы // Инженерно-физический журнал. – 2003. – Т. 76. – № 3. – С. 55–58.
6. Медведева В.В., Мясникова Л.И., Семчиков Ю.Д., Роговина Л.З. Динамика координационных сеток в системе натрий-карбоксиметилцеллюлоза – соль Cr^{3+} // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1998. – Т. 40. – № 3. – С. 492–497.
7. Лопатин В.В., Аскадский А.А., Васильев В.Г., Курская Е.А. Влияние условий получения на релаксационные свойства полиакриамидных гелей // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2004. – Т. 46. – № 7. – С. 1217–1224.
8. Михайлов Н.В. О текучести и прочности структурированных жидкостей // Коллоидный журнал. – 1955. – Т. 42. – № 2. – С. 68–75.
9. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
10. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974. – 391 с.
11. Фельдштейн М.М. Адгезионные гидрогели: структура, свойства и применение // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2004. – Т. 46. – № 11. – С. 1905–1936.